

SURFACE-PROTECTIVE POLISHING AGENT

Patent number: JP11302543
Publication date: 1999-11-02
Inventor: HASHIMOTO TAKATSUGU; MAEDA HIROMI; HASEGAWA KOHEI; KUWATA SATOSHI
Applicant: BRIDGESTONE CORP.; SHINETSU CHEMICAL CO
Classification:
- **International:** C08L83/04; C09D183/04
- **European:**
Application number: JP19980113742 19980423
Priority number(s): JP19980113742 19980423

Abstract of JP11302543

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject polishing agent capable of protecting the surface of molded products such as of rubber from ultraviolet light and moisture and the like by including a branched-type organopolysiloxane, a specific diorganopolysiloxane and a specific silicone resin and others. **SOLUTION:** This polishing agent is obtained by including (A) 10-70 wt.% of a silicone mixture comprising (i) 1-90 wt.% of an organopolysiloxane composed of 0.1-10 mol.% of unit of the formula $R<1> 3 SiO_{1/2}$ ($R<1>$, $R<2>$ and $R<3>$ are each a 1-20C monovalent organic group; (m) and (n) are each 10-2,000), 0.1-10 mol.% of unit of the formula $R<1> SiO_{3/2}$ and 80-99.8 mol.% of unit of $R<1> 2 SiO_{2/2}$ with a viscosity of 0.01-1,000 Pa.s at 25 deg.C, (ii) 5-94 wt.% of a both terminal trisubstituted siloxy group-blocked diorganopolysiloxane of the formula with a viscosity of 0.01-1,000 Pa.s at 25 deg.C and (iii) 5-50 wt.% of an organic solvent- soluble silicone resin containing a total of ≥ 80 mol.% of $R_3 <3> SiO_{1/2}$ unit and $SiO_{4/2}$ unit in the molar ratio of 0.5-1.5, (B) 1-10 wt.% of a nonionic surfactant, and (C) water.

.....
Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-302543

(43) 公開日 平成11年(1999)11月2日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

C 0 8 L 83/04

C 0 8 L 83/04

C 0 9 D 183/04

C 0 9 D 183/04

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平10-113742

(22) 出願日 平成10年(1998)4月23日

(71) 出願人 000005278

株式会社ブリヂストン

東京都中央区京橋1丁目10番1号

(71) 出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72) 発明者 橋本 隆次

東京都小平市小川西町4-7-13-502

(72) 発明者 前田 弘実

東京都小平市小川東町3-5-5

(74) 代理人 弁理士 大谷 保

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 表面保護艶出し剤

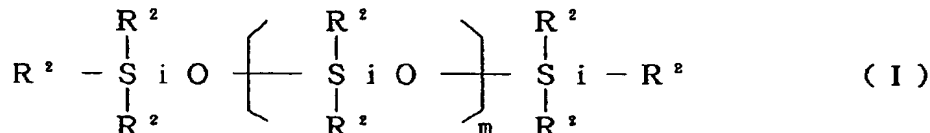
(57) 【要約】

【課題】 ゴム、皮革、プラスチックなどからなる成形品の表面を紫外線、オゾン、水分などから保護し、美的外観を付与するための表面保護艶出し剤を提供すること。

【解決手段】 (A) (A-1) 特定の構造を有し、かつ25℃粘度が0.01~1000パスカル秒(Pa・s)の分岐型オルガノポリシロキサン1~90重量%、(A-2) 特定の構造を有し、かつ25℃粘度が0.01~1000Pa・sの両末端トリアルキルシロキシ基封鎖ジオルガノポリシロキサン5~94重量%及び(A-3) 特定の構造を有する有機溶剤可溶性シリコーン樹脂5~50重量%からなるシリコーン混合物10~70重量%、(B) 非イオン性界面活性剤1~10重量%及び(C) 残部の水からなる乳化組成物を主成分とする表面保護艶出し剤である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A)、(A-1) $R^1_3SiO_{1/2}$ 単位0.1~10モル%と $R^1SiO_{3/2}$ 単位0.1~10モル%と $R^1_2SiO_{2/2}$ 単位80~99.8モル%とからなり (ここで、 R^1 は炭素数1~20の一価の有機基であ



(式中、 R^2 は炭素数1~20の一価の有機基を示し、 m は10~2000の正数を示す。但し、複数の R^2 は同じであっても、異なってもよい。)で表され、25℃における粘度が0.01~1000Pa・sの両末端トリ置換シロキシ基封鎖ジオルガノポリシロキサン5~94重量%及び(A-3) $R^3_3SiO_{1/2}$ 単位と $SiO_{4/2}$ 単位をその合計で80モル%以上含有すると共に、場合により $R^3_2SiO_{2/2}$ 単位及び/又は $R^3SiO_{3/2}$ 単位を含有し、かつ $R^3_3SiO_{1/2}$ 単位/ $SiO_{4/2}$ 単位のモル比が0.5~1.5である(ここで、 R^3 は炭素数1~20の一価の有機基であり、複数の R^3 は同じであっても、異なってもよい。)有機溶剤可溶性シリコーン樹脂5~50重量%からなるシリコーン混合物10~70重量%、(B)非イオン性界面活性剤1~10重量%、及び(C)残部の水からなる乳化組成物を主成分とすることを特徴とする表面保護艶出し剤。

【請求項2】 (B)成分の非イオン性界面活性剤が、DAVIS HLB値が3~9のポリオキシエチレンアルキルエーテル及びポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル並びにDAVIS HLB値が7~16のソルビタン脂肪酸エステルの中から選ばれた少なくとも一種である請求項1記載の表面保護艶出し剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、表面保護艶出し剤に関し、さらに詳しくは、特にゴム、皮革、プラスチックなどからなる成形品の表面を紫外線、オゾン、水分などから保護し、美的外観を付与するための表面保護艶出し剤に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ゴム、皮革、プラスチックなどからなる各種成形品は、その表面が絶えず紫外線やオゾン、水分などに曝されているため、経時により変質し、美的外観が損なわれるのを免れないという欠点を有している。そのため、これらの製造時に酸化防止剤、紫外線吸収剤などを内部添加するなどの対策がとられているが、これだけでは、時間の経過に伴う変色、ブルーミングなどを完全に防止することができないという問題があった。これらを防止するために、成形品表面に塗料を塗布することが行われているが、この場合、塗装面が不自然な外観を

呈するようになり、その再塗装時における古い塗膜の除去が難しいという不都合があった。また、成形品の表面をジメチルシリコーンオイルを主剤とする保護艶出し剤で処理する方法も知られているが(特開昭60-38205号公報)、この方法においては、その保護効果及び効果の持続性が不充分であり、また、基材によっては、逆にストレスクラックを助長する場合があるなどの欠点があった。

【化1】

【0003】ジメチルシリコーンオイルを主剤とする保護艶出し剤としては、従来、ジメチルシリコーンオイル成分10~20重量%を炭化水素系溶剤やフッ化炭化水素系溶剤(フロン溶剤)などの有機溶剤に溶解した溶剤タイプが使用されてきた。しかしながら、従来の溶剤タイプのものは、成形品から酸化防止剤や可塑剤などを溶出させたり、ゴムを膨潤させて劣化を促進させるおそれがあるなどの欠点を有していた。また、フッ化炭化水素系溶剤はオゾン層を破壊する原因となり、一方炭化水素系溶剤は可燃性や毒性面で問題とされていた。したがって、このような問題を解決するものとして、近年、水性タイプのものが提案されてきた。この水性タイプのものとしては、シリコーンオイルを界面活性剤により、水中油滴型に乳化したものが一般的に用いられているが(特公平6-72240号公報、特開平6-80932号公報)、このものは光沢や作業性はよいものの、美的外観や撥水性などの耐久性においては、未だ充分なものではない。また、使用する界面活性剤の種類によっては、成形品表面にクラックを発生させるなどして、耐候性に劣る場合があった。

【0004】一方、コーティング被膜の耐久性を向上させるために、高粘度シリコーンオイルに、コロイダルシリカやその他の樹脂粉末分散物を配合する方法(特開平7-109440号公報、特開平7-216229号公報、特開平7-310051号公報、特開平8-60100号公報)が提案されているが、これらの方法は、いずれも艶出し効果が充分ではない。さらに、シリコーンパウダー(特開平9-3407号公報、特開平9-3408号公報)、ウレタン樹脂(特開昭62-81467号公報)、アクリル樹脂(特開平5-98213号公報、特許第2524160号)、ポリビニルエーテル樹脂(特開平7-242857号公報)、天然又は合成ワ

ックス(特開平6-65541号公報, 特開平8-73815号公報, 特開平8-199199号公報, 特開平8-239629号公報)、シリコンワニス(特開平6-100836号公報, 特開平7-310055号公報, 特開平8-34970号公報, 特開平9-40915号公報)などを配合する方法が提案されている。しかしながら、これらの方法においては、表面の艶及び耐久性にある程度効果がみられるものの、滑り性が付与されるために、耐スリップ性に劣るという欠点がある。

【0005】また、艶や撥水性を向上させるために、アミノ変性シリコン(特開平5-98215号公報)やアルキルアリアル変性シリコン(特開平6-9927号公報)、ポリエーテル変性シリコン(特開平6-6692号公報)を使用する方法も提案されているが、これらの方法においても、やはり耐スリップ性に劣り、艶の耐久性においても充分ではないなどの問題があった。さらに、艶の耐久性及び耐スリップ性を向上させるために、摩擦係数の大きいシリコン樹脂とシリコンオイルを併用する方法(特開昭60-179250号公報, 特開昭60-101162号公報)が提案されているが、これらの方法は、良好な耐久性を付与するものの、塗布伸展性や耐オゾンクラック性において劣る場合があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような状況下で、ゴム、皮革、プラスチックなどからなる成形品、特にタイヤなどのゴム製品の表面を紫外線、オゾ

ン、水分などから保護して、良好な外観、光沢の耐久性及び良好な耐スリップ性や耐オゾンクラック性などを付与しうる表面保護艶出し剤を提供することを目的とするものである。

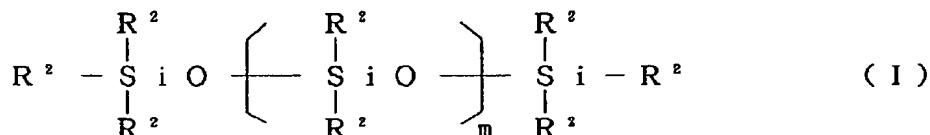
【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記の優れた機能を有する表面保護艶出し剤を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、分岐型オルガノポリシロキサンと両末端トリ置換シロキシ基封鎖ジオルガノポリシロキサンと有機溶剤可溶性シリコン樹脂とを所定の割合で組み合わせることにより、基材への密着性を高め、保護艶出し性を向上させることができ、しかも好ましくない滑り性が付与されないこと、そして特定の界面活性剤を所定の割合で配合することにより、オゾンクラックの発生を低減化できることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。すなわち、本発明は、

(A) (A-1) $R^1_3SiO_{1/2}$ 単位0.1~10モル%と $R^1SiO_{3/2}$ 単位0.1~10モル%と $R^1_2SiO_{2/2}$ 単位80~99.8モル%とからなり(ここで、 R^1 は炭素数1~20の一価の有機基であり、複数の R^1 は同じであっても、異なってもよい。)、かつ25℃における粘度が0.01~1000パスカル秒(Pa·s)のオルガノポリシロキサン1~90重量%、(A-2)平均構造式(I)

【0008】

【化2】



【0009】(式中、 R^2 は炭素数1~20の一価の有機基を示し、 m は10~2000の正数を示す。但し、複数の R^2 は同じであっても、異なってもよい。)で表され、25℃における粘度が0.01~1000パスカル秒(Pa·s)の両末端トリ置換シロキシ基封鎖ジオルガノポリシロキサン5~94重量%及び(A-3) $R^3_3SiO_{1/2}$ 単位と $SiO_{4/2}$ 単位をその合計で80モル%以上含有すると共に、場合により $R^3_3SiO_{2/2}$ 単位及び/又は $R^3SiO_{3/2}$ 単位を含有し、かつ $R^3_3SiO_{1/2}$ 単位/ $SiO_{4/2}$ 単位のモル比が0.5~1.5である(ここで、 R^3 は炭素数1~20の一価の有機基であり、複数の R^3 は同じであっても、異なってもよい。)有機溶剤可溶性シリコン樹脂5~50重量%からなるシリコン混合物10~70重量%、(B)非イオン性界面活性剤1~10重量%、及び(C)残部の水からなる乳化組成物を主成分とすることを特徴とする表面保護艶出し剤を提供するものである。

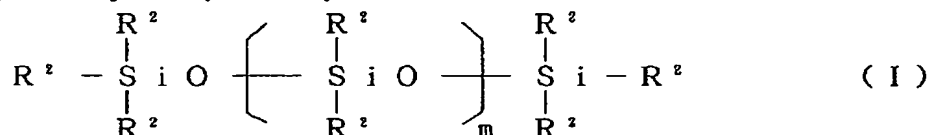
【0010】

【発明の実施の形態】本発明の表面保護艶出し剤は、(A)シリコン混合物、(B)非イオン性界面活性剤及び(C)水からなる乳化組成物を主成分とするものであって、上記(A)成分のシリコン混合物としては、(A-1)オルガノポリシロキサンと(A-2)両末端トリ置換シロキシ基封鎖ジオルガノポリシロキサンと(A-3)有機溶剤可溶性シリコン樹脂との混合物が用いられる。該(A)成分のシリコン混合物において、(A-1)成分、(A-2)成分及び(A-3)成分における R^1 、 R^2 及び R^3 は、それぞれ炭素数1~20の一価の有機基であり、その具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、エイコシル基などの直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などのシクロアルキル基、ビニル基、アリル基、プロペニル基などの直鎖状若しくは分岐状の不飽和アルキル

基、フェニル基、トリル基、キシリル基などのアリール基、ベンジル基、フェネチル基などのアラルキル基、及びこれらの水素原子の一部をハロゲン原子で置換したハロゲン有機基などが挙げられる。これらの有機基は、一分子中に一種含まれていてもよく、二種以上含まれていてもよいが、特にメチル基を90モル%以上含有するものが好ましい。

【0011】前記(A-1)成分のオルガノポリシロキサンは、 $R^1_3SiO_{1/2}$ 単位と $R^1SiO_{3/2}$ 単位と $R^1_2SiO_{2/2}$ 単位から構成されたものであり、かつそれらの単位は、それぞれ0.1~10モル%、0.1~10モル%及び80~99.8モル%の割合で含有することが必要である。 $R^1_3SiO_{1/2}$ 単位の含有量が0.1モル%未満では粘度が高くなりすぎて、伸展性の乏しいものとなり、10モル%を超えると粘度が低くなりすぎて、耐久性に劣るものとなる。また、 $R^1SiO_{3/2}$ 単位の含有量が0.1モル%未満では耐久性に劣るものとなり、10モル%を超えると粘度が高くなりすぎて、伸展性の乏しいものとなる。さらに、 $R^1_2SiO_{2/2}$ 単位が80モル%未満では粘度が低くなりすぎ耐久性に劣るものとなり、99.8モル%を超えると基材との密着性が低下し、むしろ耐久性に劣るものとなる。伸展性、耐久性及び基材との密着性のバランスなどの面から、この $R^1_3SiO_{1/2}$ 単位と $R^1SiO_{3/2}$ 単位と $R^1_2SiO_{2/2}$ 単位の好ましい含有割合は、それぞれ1~5モル%、1~5モル%及び90~98モル%の範囲である。

【0012】この(A-1)成分のオルガノポリシロキサンの製造方法については特に制限はなく、従来公知の方法を用いることができる。例えば、 $(CH_3)_3SiCl$ 、 $(CH_3)_2SiCl_2$ 、 CH_3SiCl_3 などを共



【0014】(式中、 R^2 は炭素数1~20の一価の有機基を示し、 m は10~2000の正数を示す。但し、複数の R^2 は同じであっても、異なってもよい。)で表される構造を有するものである。上記一般式(I)において、 $OSiR^2_3$ がトリ置換シロキシ基を示し、 R^2 の種類によって、トリアルキルシロキシ基、トリアリールシロキシ基、トリシクロアルキルシロキシ基、ジアルキルモノアリールシロキシ基、ジアルキルモノアルケニルシロキシ基など様々なものがある。また R^2 の具体例は、前述したとおりである。この(A-2)成分の両末端トリ置換シロキシ基封鎖ジオルガノポリシロキサンは、前記(A-1)成分のオルガノポリシロキサンの場合と同じ理由から、25℃における粘度が0.01~1000Pa・sの範囲にあることが必要であり、好ましくは0.1~100Pa・s、特に好ましくは0.5~50Pa・sの範囲である。

加水分解、縮合するか、又はこの縮合物と環状低分子シロキサンとを、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化セシウム及びこれらのシリコネート、又はテトラアルキルホスホニウムヒドロキシドやテトラアルキルアンモニウムヒドロキシドなどの無機や有機のアルカリ類、あるいは塩酸、硫酸、硝酸、有機スルホン酸などの無機や有機の酸類の中から選ばれる触媒の存在下に室温又は加熱下に反応させることにより、容易に製造することができる。この(A-1)成分のオルガノポリシロキサンは、25℃における粘度が0.01~1000Pa・sの範囲にあることが必要である。この粘度が0.01Pa・s未満では得られる乳化組成物は、保護艶出し効果が長期間持続しない上、成形品から、酸化防止剤や可塑剤などを溶出し、クラックを発生させるおそれがある。また、1000Pa・sを超えると得られる乳化組成物は塗布伸展性に劣るものとなる。保護艶出し効果の持続性、クラック発生防止及び塗布伸展性などを考慮すると、好ましい粘度は0.1~100Pa・sの範囲であり、特に0.5~50Pa・sの範囲が好適である。

(A)成分であるシリコン混合物におけるこの(A-1)成分のオルガノポリシロキサンの含有量は1~90重量%の範囲で選ばれる。この含有量が上記範囲を逸脱すると耐久性のある保護艶出し効果が発揮されないおそれがある。該効果の点から、この(A-1)成分の好ましい含有量は5~80重量%の範囲であり、特に20~70重量%の範囲がより好ましい。次に、(A-2)成分の両末端トリ置換シロキシ基封鎖ジオルガノポリシロキサンは、平均構造式(I)

【0013】

【化3】

a ・sの範囲である。(A)成分であるシリコン混合物におけるこの(A-2)成分の両末端トリ置換シロキシ基封鎖ジオルガノポリシロキサンの含有量は5~94重量%の範囲で選定される。この含有量が5重量%未満では表面光沢が劣るものとなり、94重量%を超えると耐久性に劣るものとなる。表面光沢及び耐久性のバランスなどの面から、この(A-2)成分の好ましい含有量は15~80重量%の範囲であり、特に20~70重量%の範囲が好ましい。

【0015】一方、(A-3)成分の有機溶剤可溶性シリコン樹脂は、 $R^3_3SiO_{1/2}$ 単位と $SiO_{4/2}$ 単位を必須成分とし、場合により $R^3_2SiO_{2/2}$ 単位及び/又は $R^3SiO_{3/2}$ 単位を含有するものであって、 $R^3_3SiO_{1/2}$ 単位と $SiO_{4/2}$ 単位との合計含有量は80モル%以上、好ましくは90モル%以上である。この合

計含有量が80モル%未満では保護艶出し効果の耐久性が不十分となるためである。また、 $R^3_3SiO_{1/2}$ 単位/ $SiO_{4/2}$ 単位のモル比は0.5~1.5の範囲にあることが必要である。このモル比が0.5未満では工業的に安定した組成のものが得られにくく、1.5を超えると、保護艶出し効果の耐久性が低下する。組成の安定性及び保護艶出し効果の耐久性などの面から、このモル比の好ましい範囲は、0.6~1.2である。なお、 R^3 の具体例は、前述したとおりである。この(A-3)成分の有機溶剤可溶性シリコン樹脂の製造方法については特に制限はなく、従来公知の方法を用いることができる。例えば、 R^3_3SiCl 、 $SiCl_4$ 及び必要に応じて用いられる $R^3_2SiCl_2$ や R^3SiCl_3 などのクロロシラン類、あるいは $R^3_3Si(OCH_3)$ 、 $Si(OCH_3)_4$ 及び必要に応じて用いられる $R^3_2Si(OCH_3)_2$ や $R^3Si(OCH_3)_3$ などのアルコキシシラン類の所定量を、溶剤の存在下に共加水分解させ、さらに酸触媒やアルカリ触媒の存在下で重縮合を行うことにより製造することができる。

【0016】(A)成分であるシリコン混合物におけるこの(A-3)成分の有機溶剤可溶性シリコン樹脂の含有量は5~50重量%の範囲で選ばれる。この含有量が5重量%未満では得られる保護被膜は耐久性に劣る上、滑り性が付与され、例えばゴムタイヤに適用した場合には、ブレーキ制動に支障をきたすおそれがある。また、50重量%を超えると乳化組成物の塗布伸展性が低下する。保護被膜の耐久性、耐滑り性、塗布伸展性などを考慮すると、この(A-3)成分の好ましい含有量は10~40重量%の範囲である。本発明において、

(A)成分として用いられるシリコン混合物は、前記(A-1)成分、(A-2)成分及び(A-3)成分を単純に混合することにより調製してもよく、また、混合したのち、酸やアルカリ触媒を用いて処理を行うことも可能である。この際用いられる酸触媒としては、例えば塩酸、硫酸、硝酸、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸などの無機酸類や有機酸類が挙げられる。一方、アルカリ触媒としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化セシウム及びこれらのシリコネート、あるいはテトラブチルホスホニウムヒドロキシド、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドなどの無機アルカリ類や有機アルカリ類が挙げられる。

【0017】本発明の表面保護艶出し剤においては、乳化組成物中の該(A)成分の含有量は10~70重量%の範囲で選ばれる。この含有量が10重量%未満では安定性に劣り、70重量%を超えると粘度が高くなりすぎ、塗布伸展性が低下する。安定性及び塗布伸展性などを考慮すると、この(A)成分の好ましい含有量は20~60重量%の範囲である。また、この(A)成分には、本発明の目的が損なわれない範囲で、所望により、他の極性有機基含有オルガノポリシロキサンを適宜添加

することができる。この極性有機基の例としては、アミノ基、エポキシ基、アクリロキシ基、メタクリロキシ基、メルカプト基、カルボキシ基などが挙げられる。

【0018】本発明に係る乳化組成物における(B)成分の非イオン性界面活性剤としては、DAVIS HLB値が3~9の範囲にあるポリオキシエチレンアルキルエーテル及びポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル並びにDAVIS HLB値が7~16の範囲にあるソルビタン脂肪酸エステルの中から選ばれた少なくとも一種が好ましく用いられる。ポリオキシエチレンアルキルエーテルやポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルのDAVIS HLB値が3未満のものでは乳化組成物の安定性が劣るおそれがあり、9を超えると成形品の耐候性を低下させる原因となりやすい。乳化組成物の安定性及び成形品の耐候性などを考慮すると、このポリオキシエチレンアルキルエーテルやポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルのより好ましいDAVIS

HLB値は4~8の範囲である。一方、ソルビタン脂肪酸エステルのDAVIS HLB値が7未満のものでは乳化組成物の安定性が劣るおそれがあり、16を超えると成形品の耐候性を低下させる原因となりやすい。乳化組成物の安定性及び成形品の耐候性などを考慮すると、このソルビタン脂肪酸エステルのより好ましいDAVIS HLB値は8~15の範囲である。

【0019】ここで、DAVIS HLB値とは、界面活性剤の親水基と疎水基の各原子団につき設定されたHLB基数から、次式によって算出した値である〔「新界面活性剤」堀口博著、三共出版(株)〕。

$$HLB = \Sigma(\text{親水基の基数}) + \Sigma(\text{疎水基の基数}) + 7$$
 上記ポリオキシエチレンアルキルエーテルの例としては、ポリオキシエチレンデシルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレントリデシルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテルなどが挙げられ、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルの例としては、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルなどが挙げられる。一方、上記ソルビタン脂肪酸エステルの例としては、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエートなどが挙げられる。これらは単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0020】本発明の表面保護艶出し剤においては、乳化組成物中のこの(B)成分の含有量は1~10重量%

の範囲で選定される。この含有量が1重量%未満では乳化組成物の安定性が不充分であり、10重量%を超えると塗布伸展性が低下する。乳化組成物の安定性及び塗布伸展性を考慮すると、この(B)成分の好ましい含有量は3~8重量%の範囲である。本発明に係る乳化組成物の調製方法については特に制限はなく、従来公知の方法を用いることができる。例えば、(A)成分のシリコン混合物に、(B)成分の非イオン性界面活性剤を添加し、さらに(C)成分の水を加えて、転相、希釈を行うことにより、O/W型の乳化組成物として得ることができる。本発明に係る乳化組成物には、本発明の目的が損なわれない範囲で、所望により、各種添加剤、例えば防腐剤、顔料、紫外線吸収剤などを添加することができる。本発明の表面保護艶出し剤は、このようにして得られた乳化組成物を主成分とするものであって、その使用方法としては、特に制限はなく、例えばそのまま、あるいは適宜水で希釈したのち、各種成形品、特に天然又は合成ゴム製品、天然又は合成皮革製品、各種熱可塑性樹脂製品、熱硬化性樹脂製品、木材製品などの表面に、刷毛塗り、スプレー塗布、ディッピングなどの方法で塗布し、乾燥させればよい。これによって形成された保護被膜は艶出し効果に優れると共に、オゾン、紫外線、酸素、窒素酸化物などに対する保護膜となるので、被処理表面に耐久性のある保護艶出し性を付与することができる。

【0021】

【実施例】次に、本発明を実施例により、さらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。なお、各例で得られた乳化組成物をイオン交換水で5倍重量に希釈して試験液とし、下記のようにして、その特性を評価した。

(1) 外観

(イ) 初期艶

実際の自動車タイヤを水で洗浄したのち、タイヤ表面のサイドウォール部分500cm²の面積に、試験液をスプレーを用いて約2ミリリットル塗布し、自然乾燥後の外観状態を目視観察し、以下の判定基準で評価した。

○： 艶、光沢があり、深みのある黒さを有する。

△： やや艶、光沢がある。

×： 艶がない(未塗布部分とほぼ同じ)。

(ロ) 屋外暴露後の艶

上記(イ)で作成した試験液を塗布した自動車タイヤを、屋外で30日間放置したのち、表面の埃を拭き取り、外観状態を目視観察し、上記(イ)と同様の判定基準で評価した。

【0022】(ハ) 水洗い後の艶

上記(イ)と同様にして試験液を塗布した自動車タイヤを、家庭用洗剤(「ママレモン」、ライオン(株)製)の1重量%水溶液中に浸漬し、市販のタイヤブラシで10往復摩擦洗浄したのち、水道水で泡を洗い落とし、塗

膜の外観を目視観察し、上記(イ)と同様の判定基準で評価した。

(2) 耐オゾンクラック性

上記(1)(イ)で得られた試験液塗布済みのタイヤ試験片について、静的オゾン50pphm×40℃×24時間における40%ストレッチにより、静的オゾン試験を行った。クラックの発生数により、下記の判定基準に従って評価した。

○： クラックの発生が少ない。

△： クラックが多数発生。

×： クラックが無数発生(未塗布タイヤとほぼ同等)。

【0023】(3) 耐スリップ性

SBRテストピース(10cm×15cm×厚さ0.2cm)に試験液をスプレー塗布し、25℃で24時間乾燥したのち、小型万能試験機(テスター産業社製)にて、動摩擦係数を測定した(対アルミニウム板、荷重1kg、引張り速度100mm/分)。動摩擦係数の値が大きいほど、耐スリップ性に優れることを示す。なお、表面保護剤未塗布のテストピース(ブランク)の動摩擦係数は1.6であった。

製造例1 A-1-1の製造

攪拌機、温度計、冷却管及び滴下装置を備えた内容積5リットルのフラスコに、水3000gを入れ、攪拌しながらこの中にトリメチルクロロシラン490g、ジメチルジクロロシラン558g及びメチルトリクロロシラン642gの混合物を、反応物の温度が50℃以下となるように冷却しながら、3時間かけて滴下した。これをさらに30℃で2時間攪拌し、水層(塩酸及び水)を分離したのち、有機層に3重量%炭酸ナトリウム水溶液1700gを加え、室温で2時間攪拌した。その後、水層を分離して除き、残った有機層に無水硫酸ナトリウム70gを加えて室温で3時間攪拌したのち、これをろ過して、25℃粘度が0.014Pa・sで無色透明のベースオイル(1)を得た。

【0024】攪拌機、温度計、冷却管及び窒素ガス導入管を設けた内容積500ミリリットルフラスコに、上記ベースオイル(1)12g及びオクタメチルシクロテトラシロキサン287gを入れ、窒素ガスを通気し、攪拌しながら120℃まで加熱した。これに10重量%水酸化カリウムシリコネート0.3gを加えた、さらに150℃まで昇温して4時間攪拌したのち、100℃まで冷却してエチレンクロロヒドリン0.2gを添加して100℃で2時間攪拌を続けた。得られた反応物を10mmHgの減圧下160℃で2時間加熱し、副生した低分子シロキサンを除去して、25℃粘度が5.2Pa・sのシリコンオイル(A-1-1)を得た。このシリコンオイル(A-1-1)は、Me₃SiO_{1/2}単位、MeSiO_{3/2}単位及びMe₂SiO_{2/2}単位の含有割合が、それぞれ1.3モル%、1.3モル%及び97.4モル%であっ

た。なお、Meはメチル基を示す。

【0025】製造例2 A-1-2の製造

製造例1において、ベースオイル(1)を25g、オクタメチルシクロテトラシロキサンを308gとした以外は、製造例1と同様にして、25℃粘度が1.6Pa・sのシリコンオイル(A-1-2)を得た。このシリコンオイル(A-1-2)は、 $\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2}$ 単位、 $\text{MeSiO}_{3/2}$ 単位及び $\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2}$ 単位の含有割合が、それぞれ2.5モル%、2.5モル%及び95モル%であった。

製造例3 A-1-3の製造

製造例1において、オクタメチルシクロテトラシロキサン287gの代わりに、オクタメチルシクロテトラシロキサン250g及びオクタフェニルシクロテトラシロキサン37gを用いた以外は、製造例1と同様にして、25℃粘度が9.5Pa・sのシリコンオイル(A-1-3)を得た。このシリコンオイル(A-1-3)は、 $\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2}$ 単位、 $\text{MeSiO}_{3/2}$ 単位及び $\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2}$ 単位の含有割合が、それぞれ1.5モル%、1.5モル%及び97.0モル%であった。なお、Phはフェニル基を示す。

【0026】製造例4 A-1-4の製造

製造例1において、オクタメチルシクロテトラシロキサン287gの代わりに、オクタメチルシクロテトラシロキサン250g及びテトラビニルテトラメチルシクロテトラシロキサン37gを用いた以外は、製造例1と同様にして、25℃粘度が7.5Pa・sのシリコンオイル(A-1-4)を得た。このシリコンオイル(A-1-4)は、 $\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2}$ 単位、 $\text{MeSiO}_{3/2}$ 単位及び $\text{Me}_2\text{SiO}_{2/2}$ 単位+ $\text{Me}(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}_{2/2}$ 単位の含有割合が、それぞれ1.4モル%、1.4モル%及び97.2モル%であった。また、実施例及び比較例で使用した(A-2)成分の構造と粘度を第1表に示す。

【0027】

【表1】

第1表

(A-2) 成分	構造式 (25℃粘度 Pa・s)
A-2-1	$(\text{CH}_3)_3\text{SiO} \left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Si}-\text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_{330} \text{Si}(\text{CH}_3)_3 \quad (5.1)$
A-2-2	$(\text{CH}_3)_3\text{SiO} \left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Si}-\text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_{310} \text{Si}(\text{CH}_3)_3 \quad (1.2)$
A-2-3	$(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO} \left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Si}-\text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_{780} \text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)(\text{CH}_3)_2 \quad (8.8)$
A-2-4	$(\text{CH}_3)_3\text{SiO} \left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Si}-\text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_{310} \left[\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \\ \text{Si}-\text{O} \\ \\ \text{Ph} \end{array} \right]_6 \text{Si}(\text{CH}_3)_3 \quad (3.4)$
A-2-5	$(\text{CH}_3)_3\text{SiO} \left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Si}-\text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_{390} \left[\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3 \\ \\ \text{Si}-\text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_8 \text{Si}(\text{CH}_3)_3 \quad (2.5)$

【0028】実施例1

上記(A-1-1)190gと25℃粘度が5.1Pa・sの末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン(A-2-1)190g中に、 $\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2}$ 単位

／ $\text{SiO}_{4/2}$ 単位のモル比が0.70で、それらの単位の合計含有量が100モル%のシリコン樹脂(A-3-1)160gを投入し、100℃で3時間攪拌することにより、均一な混合液を調製した。この混合液に、ポ

リオキシエチレンラウリルエーテル (B-1, エチレンオキシド付加モル数5モル, DAVIS HLB6.2) 60gを加えて混合したのち、脱イオン水80gを加えてホモミキサーにて5000rpmで15分間高速攪拌することにより、転相及び混練を行った。さらに、脱イオン水320gを加えてホモミキサーにて2000rpmで15分間攪拌を行うことにより、希釈を行い、目的とする乳白色の乳化組成物を調製した。この乳化組成物は、25℃で1ヶ月間静置した後も分離が認められない安定性に優れたものであった。このものの特性を第3表に示す。

【0029】実施例2～7

第2表に示す種類と量の各成分を用い、実施例1と同様にして、乳白色の乳化組成物を調製した。得られた乳化組成物は、25℃で1ヶ月間静置した後も分離が認められない安定性に優れたものであった。これらの乳化組成物の特性を第3表に示す。

比較例1

上記(A-1-1)270gと(A-2-1)270gを混合し、この混合液に(B-1)60gを加えて混合したのち、脱イオン水80gを加えてホモミキサーにて5000rpmで15分間高速攪拌することにより、転相及び混練を行った。さらに、脱イオン水320gを加えてホモミキサーにて2000rpmで15分間攪拌を行うことにより、希釈を行い、目的とする乳白色の乳化組成物を調製した。このものの特性を第3表に示す。

比較例2

上記(A-2-1)380g中に(A-3-1)160gを投入し、100℃で3時間攪拌することにより、均

一な混合液を作製した。この混合液に(B-1)60gを加えて混合したのち、脱イオン水80gを加えてホモミキサーにて5000rpmで15分間高速攪拌することにより、転相及び混練を行った。さらに、脱イオン水320gを加えてホモミキサーにて2000rpmで15分間攪拌を行うことにより、希釈を行い、目的とする乳白色の乳化組成物を調製した。このものの特性を第3表に示す。

【0030】比較例3

上記(A-1-1)380g中に(A-3-1)160gを投入し、100℃で3時間攪拌することにより、均一な混合液を調製した。この混合液に(B-1)60gを加えて混合したのち、脱イオン水80gを加えてホモミキサーにて5000rpmで15分間高速攪拌することにより、転相及び混練を行った。さらに、脱イオン水320gを加えてホモミキサーにて2000rpmで15分間攪拌を行うことにより、希釈を行い、目的とする乳白色の乳化組成物を調製した。このものの特性を第3表に示す。

比較例4

実施例1において、界面活性剤として、B-1の代わりに、陰イオン性界面活性剤であるポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル硫酸ナトリウム(B-7, エチレンオキシド付加モル数3モル, DAVIS HLB値4.3.1)を用いた以外は、実施例1と同様にして乳白色の乳化組成物を調製した。このものの特性を第3表に示す。

【0031】

【表2】

第2表-1

		(A) 成分					
		(A-1) 成分		(A-2) 成分		(A-3) 成分	
		種類	配合量 (重量%)	種類	配合量 (重量%)	種類	配合量 (重量%)
実 施 例	1	A-1-1	19	A-2-1	19	A-3-1	16
	2	A-1-2	17	A-2-2	17	A-3-2	20
	3	A-1-3	9	A-2-3	33	A-3-1	12
	4	A-1-4	19	A-2-4	19	A-3-1	16
	5	A-1-1	24	A-2-5	20	A-3-3	10
	6	A-1-1	24	A-2-3	24	A-3-4	6
	7	A-1-2	33	A-2-2	11	A-3-1	10
比 較 例	1	A-1-1	27	A-2-1	27	—	—
	2	—	—	A-2-1	38	A-3-1	16
	3	A-1-1	38	—	—	A-3-1	16
	4	A-1-1	19	A-2-1	19	A-3-1	16

【0032】

【表3】

第2表-2

		(B) 成分			(C) 成分
		種類	DAVIS HLB値	配合量 (重量%)	配合量 (重量%)
実 施 例	1	B-1	6.2	6.0	40
	2	B-1	6.2	5.0	41
	3	B-2	14.4	7.0	39
	4	B-3	6.0	5.0	41
	5	B-4	6.4	4.5	41.5
	6	B-5	8.2	5.5	40.5
	7	B-6	6.6	6.0	40
比 較 例	1	B-1	6.2	6.0	40
	2	B-1	6.2	6.0	40
	3	B-1	6.2	6.0	40
	4	B-7	43.1	6.0	40

【0033】〔注〕

A-3-1: $\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2}$ 単位/ $\text{SiO}_{4/2}$ 単位
モル比=0.70、これらの合計含有量=100モル%A-3-2: $\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2}$ 単位/ $\text{SiO}_{4/2}$ 単位
モル比=0.65、これらの合計含有量=100モル%A-3-3: $\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2}$ 単位/ $\text{SiO}_{4/2}$ 単位

モル比=1.20、これらの合計含有量=100モル%

A-3-4: $\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2}$ 単位/ $\text{SiO}_{4/2}$ 単位
モル比=1.10、これらの合計含有量=100モル%

B-1: ポリオキシエチレンラウリルエーテル、エチレンオキシド付加モル数5モル、DAVIS HLB値6.2

B-2: ポリオキシエチレンソルビタ0モノラウレート、エチレンオキシド付加モル数8モル、DAVIS HLB値14.4

B-3: ポリオキシエチレントリデシルエーテル、エチレンオキシド付加モル数6モル、DAVIS HLB値6.0

B-4: ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、エチレンオキシド付加モル数10モル、DAVIS HLB値6.4

B-5: ソルビタンモノラウレート、DAVIS HLB値8.2

B-6: ポリオキシエチレンオレイルエーテル、エチレンオキシド付加モル数5モル、DAVIS HLB値6.6

B-7: ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル硫酸ナトリウム、エチレンオキシド付加モル数3モル、DAVIS HLB値43.1

【0034】

【表4】

第3表

		外 観 (艶)			耐候性 (耐オゾン クラック性)	動摩擦 係数
		初 期	屋外暴露後	水洗浄後		
実 施 例	1	○	○	○	○	1.4
	2	○	○	○	○	1.5
	3	○	○	○	○	1.2
	4	○	○	○	○	1.3
	5	○	○	○	○	1.4
	6	○	○	○	○	1.1
	7	○	○	○	○	1.3
比 較 例	1	○	×	×	○	0.5
	2	○	△	△	△	0.9
	3	△	△	△	○	1.5
	4	○	△	△	×	1.4

【0035】比較例1では(A-3)成分が配合されていないため、艶の耐久性が良くなく、かつ動摩擦係数が小さくて、スリップ性を有するおそれがある。比較例2では(A-1)成分が配合されていないため、比較例1と同様に艶の耐久性が不良で、かつ動摩擦係数が小さく、スリップ性がある。比較例3では(A-2)成分が配合されていないため、艶が不充分である。比較例4で

は、(B)成分としてDAVIS HLB値が極めて大きい陰イオン性界面活性剤が用いられているため、タイヤへの浸食性が大きく、耐候性(耐オゾンクラック性)が低下している。

【0036】

【発明の効果】本発明の表面保護艶出し剤は、ゴム、皮革、プラスチックなどからなる成形品、特にタイヤなど

のゴム製品の表面を紫外線、オゾン、水分などから保護して、良好な外観、光沢の耐久性及び良好な耐スリップ

性や耐オゾンクラック性などを付与することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 長谷川 光平
群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10
信越化学工業株式会社シリコン電子材料
技術研究所内

(72)発明者 桑田 敏
群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10
信越化学工業株式会社シリコン電子材料
技術研究所内